

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-046228

(43)Date of publication of application : 27.02.1988

(51)Int.Cl.

C08G 75/02

(21)Application number : 61-190224

(71)Applicant : KUREHA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 13.08.1986

(72)Inventor : IWASAKI TAKAO
IIZUKA HIROSHI
KATSUTO TAKAYUKI
SHIINKI YOSHIYA

(54) PRODUCTION OF POLYARYLENE SULFIDE HAVING EXCELLENT HANDLING PROPERTY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled polymer having high impact strength and flexural strength at a low cost, by polymerizing an alkali metal sulfide and a dihalo-aromatic compound in an aprotic polar solvent in former polymerization stage and polymerizing the resultant prepolymer having low melt viscosity in the latter polymerization stage.

CONSTITUTION: The objective polymer having ultra-high molecular weight is produced by reacting (A) an alkali metal sulfide with (B) a dihalo-aromatic compound in an aprotic polar organic solvent. The reaction is carried out in two steps comprising (1) the former polymerization step to charge 0.2W5kg of the organic solvent per 1mol of charged component A and react the components in the presence of 0.5W5mol of water until the conversion of the charged component B reaches 50W98mol% and the melt viscosity of the produced polymer reaches 5W300 poise and (2) the latter polymerization step to add additional water to the reaction system without separating the resultant prepolymer from the system, stir the mixture at 257W290° C (T1) for 10min in the presence of 5.5W15mol of water per 1kg of the organic solvent, lower the temperature of the system, stir at 220W250° C (T2) for 2.0hr and, if necessary, react the components for a sufficiently long period at 250W290° C (T3).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-46228

⑤ Int. Cl.⁴

C 08 G 75/02

識別記号

NTX

庁内整理番号

A-2102-4J

④ 公開 昭和63年(1988)2月27日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全24頁)

⑬ 発明の名称 ハンドリング性のすぐれたポリアリーレンスルフィドの製造法

⑭ 特 願 昭61-190224

⑮ 出 願 昭61(1986)8月13日

⑯ 発 明 者	岩 崎 隆 夫	福島県いわき市金山町朝日台119
⑯ 発 明 者	飯 塚 洋	福島県いわき市中央台飯野1-36-10
⑯ 発 明 者	甲 藤 卓 之	福島県いわき市中岡町1丁目1-5
⑯ 発 明 者	椎 木 善 彌	福島県いわき市錦町落合1-28
⑰ 出 願 人	呉羽化学工業株式会社	東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号
⑱ 代 理 人	弁理士 佐藤 一雄	外2名

明 細 書

1. 発明の名称

ハンドリング性のすぐれたポリアリーレン
スルフィドの製造法

2. 特許請求の範囲

1. アプロチック極性有機溶媒中で、アルカリ金属硫化合物とジハロ芳香族化合物とを反応させて、ポリアリーレンスルフィドを得る方法において、この反応を所望溶融粘度より低い溶融粘度のプレポリマーを生成させる前段重合工程とこのプレポリマーを更に高分子量化する後段重合工程とに分けて実施することからなり、前段重合工程を反応系中の該有機溶媒1kg当りのアリーレン基0.5～3.5モルおよび水0.5～5モルが共存する状態で、該仕込みジハロ芳香族化合物の転化率50～98モル%でかつ生成プレポリマーの溶融粘度が5～300ポイズになるまで反応させることによって行ない、次いで該生成プレポリマ

ーを反応系から分離すること無く、該反応系中に水を追加して反応系中の該有機溶媒1kg当り水5.5～15モルが共存する状態で、下記の後段重合工程を行うことを特徴とするハンドリング性のすぐれた高分子量もしくは超高分子量ポリアリーレンスルフィドの製造法。

後段重合工程：

(イ) 反応系を約257～290℃の範囲の温度(T_1)に少なくとも10分間攪拌しながら保持する。

(ロ) 次いで、反応系の温度を降下させて、反応系を約220～250℃の範囲の温度(T_2)に少なくとも2.0時間攪拌しながら保持する。

(ハ) その後、必要に応じて、反応系を約250～290℃の範囲の温度(T_3)に攪拌しながら保持する。

2. 前段重合工程での反応系中の該有機溶媒1kg当りのアリーレン基の共存量が2.3～3.5モルである特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3. 生成ポリアリーレンスルフィドが、繰返し単位 $\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—S—}\rangle$ を主成分とするポリマーである、特許請求の範囲第1～2項のいずれかに記載の製造法。

4. 生成ポリアリーレンスルフィドが実質的に線状ポリマーである、特許請求の範囲第1～3項のいずれか1項に記載の製造法。

5. アプロチック極性有機溶媒中で、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させて、ポリアリーレンスルフィドを得る方法において、この反応を所望溶融粘度より低い溶融粘度のプレポリマーを生成させる前段重合工程とこのプレポリマーを更に高分子量化する後段重合工程とに分けて実施することからなり、前段重合工程を生成プレポリマーの溶融粘度が5～300ポイズになるまで反応を進行させることによって行ない、該生成プレポリマーを反応系から分離し、次いで有機溶媒1kg当たり水5.5～15モルを含むアプロチック極性有機溶媒中に、該プレポリマーを該有機溶媒1kg当たりのアリーレン基0.5～3.5

モルが共存するように再分散させ、強アルカリ性状態（すなわち、水で10倍希釈した反応液のpH値が9.5以上）で、下記の後段重合工程を行うことを特徴とする、ハンドリング性のすぐれた高分子量もしくは超高分子量ポリアリーレンスルフィドの製造法。

後段重合工程：

(イ) 反応系を約257～290℃の範囲の温度(T_1)に少なくとも10分間攪拌しながら保持する。

(ロ) 次いで、反応系の温度を降下させて、反応系を約220～250℃の範囲の温度(T_2)に少なくとも2.0時間攪拌しながら保持する。

(ハ) その後、必要に応じて、反応系を約250～290℃の範囲の温度(T_3)に攪拌しながら保持する。

6. 後段重合工程での反応系中の該有機溶媒1kg当たりのアリーレン基の共存量が2.3～3.5モルである、特許請求の範囲第5項記載の製造法。

7. 生成ポリアリーレンスルフィドが繰返し単位 $\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—S—}\rangle$ を主成分とするポリマーである、特許請求の範囲第5～6項のいずれかに記載の製造法。

8. 生成ポリアリーレンスルフィドが実質的に線状ポリマーである、特許請求の範囲第5～7項のいずれか1項に記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の背景)

技術分野

本発明はポリアリーレンスルフィド（以下PASと略記する）の製造方法に関するものであり、更に詳しくは有機酸塩などの重合助剤を用いることなしに、ハンドリング性の優れた粒子性状の高分子量、若しくは超高分子量のPASを安価に製造する新規な製造方法に関する。なお、本発明で高分子量PAS及び超高分子量PASというのは、それぞれ約1000～7000ポイズ及び約7000ポイズ以上（310℃、せん断速度＝

200（秒⁻¹の時の値）のPASを示すものとす。

近年、電子機器部材、自動車部品などとしてますます高い耐熱性の熱可塑性樹脂が要求されてきている。

PASもその要求に応え得る樹脂としての性質を有しているが、このポリフェニレンスルフィドに代表されるPASは分子量の充分高いものが得られ難いという事情があるために、特に高強度が要求される繊維、フィルムや高耐衝撃強度が要求される成形品を得ることが極めて難しいという問題点があった。

本発明はこれらの問題点を解決すべく顕著に高分子量のPASを安価に製造する方法を提供するものである。

従来技術

PASの代表的な製造方法としては、N-メチルピロリドン等の有機アミド溶媒中でジハロ芳香族化合物と硫化ナトリウムとを反応させる方法が

特公昭45-3368号公報に開示されている。しかし、この方法で製造されたPASは分子量および溶融粘度が低くて、フィルム、シート、繊維などには成形加工することが困難であった。

このようなところから、高重合度のPASを得るために、上記の方法を改善した方法が種々提案されている。最も代表的な特公昭52-12240号公報記載のものでは、上記反応系に重合助剤としてアルカリ金属有機酸塩を用いている。この方法によれば重合助剤の添加量がアルカリ金属硫化物に対して等モル程度必要とされており、さらにより高重合度のPASを得るためには種々の重合助剤のうちでも高価な酢酸リチウムや安息香酸ナトリウムを多量に使用することが必要であり、従って結果的にPASの製造コストが増大して工業的に不利となると思われる。また、この方法では、重合反応後のPAS回収時の処理排水に多量の有機酸等が混入することになって公害上の問題を生ずるおそれがあり、また重合助剤を回収・再使用するためには多大の設備及びランニ

ングの費用を必要とすることなど、経済的見地から大きな問題があると思われる。

他の高重合度のPASを得る方法としては、重合中にあるいは重合末期に、トリハロ以上のポリハロ芳香族化合物を架橋剤もしくは分枝剤として用いる方法が提案されている(特開昭53-136100号公報等)。

しかし、架橋剤の力だけで重合度を高める方法によれば見掛け上溶融粘度が数万ボイズの高分子量PASも容易に得ることができるが、高度に架橋もしくは分枝したポリマーであるため、曳索性に乏しく、フィルム、繊維などには成形加工が困難であり、また成形品が得られたとしても分子鎖が基本的に短かいために機械的に極めて脆弱なものにしかならないという問題点があった。

考えられる解決策

本発明者らは上記の点に鑑み、溶融粘度が高くてしかも線状のPASを、アルカリ金属有機酸塩等の重合助剤を使用することなしに、安価に製造する方法を見出すべくアルカリ金属硫化物とジハ

ロ芳香族化合物との単純重合系での重合メカニズムを詳細に検討した結果、重合の諸条件中で特に共存水の量と重合温度とを重合前段と重合後段で顕著に異ならせることによって、助剤を用いることなしに高分子量のPASを製造することができることを見出した(特開昭61-7332号公報参照)。

次いで、本発明者らは、プレポリマーを一旦分離してから再度、含水極性溶媒中に分散させて加熱することによって、高～超高分子量のPASを製造する方法を見出した(特願昭59-188533号)。

本発明者らが開発した上記2方法は、いずれも溶媒として含水有機極性溶媒を用いて、液-液二相分離(分散相:濃ポリマー溶液相、連続相:希ポリマー溶液相)を起させて高分子量PASを生成させる方法、いわば「相分離重合」とでもいうべき方法である。

これらの相分離重合法においては、実験室的には超高分子量のPASを調製したり、高濃度仕込

処方でPASを調製することは可能である。しかし、コマーシャルプラントで工業的にPASを製造する場合は、重合中に分散相がいわゆる「sticky state」に突入し、分散相が合一・合体して肥大化・粗粒化を起し、さらには塊状化して、攪拌や重合槽からの抽出を困難にするおそれがあり、単純にこれらの方法で超高分子量PASや高濃度仕込処方の高分子量PASを工業的に製造するには、エンジニアリング上の問題が残されていた。

特開昭61-7332号公報記載の方法及び特願昭59-188533号の方法は、いずれも、架橋剤や重合助剤(有機酸塩等)を実質的に用いることなく、高分子量もしくは超高分子量の線状PASを安価に製造する所謂「相分離重合」による方法であるが、両者は共に先ず溶融粘度5～3000ボイズ(310℃、せん断速度=200(秒)⁻¹で測定)のプレポリマーをつくり、このプレポリマーと充分量の水を含んだ強アルカリ性の含水アプロチック有機極性媒体中で約240℃

～290℃に加熱して、液-液二相分離（分散相：濃ポリマー溶液相、連続相：希ポリマー溶液相）を起させて、重合を進行させて高分子量化させるプロセスである。

二相分離重合の開始当初は、分散相の粘稠性が比較的低いので、分散相が攪拌により衝突合体して合一しても、攪拌により再分散して、肥大化は進まない。しかし、重合が進行すると、分散相の粘稠性が高くなり、再分散の困難な所謂「sticky state」の範囲内に入ってくる（高濃度仕込み処方においては、特にこの範囲が広がる）。

そうすると、分散相は合一・合体し、再分散することなしにそのまゝ肥大化し、粗粒化そしてついに塊状化へと到るものと推測される。

（発明の概要）

要 旨

本発明は、この分散相の粘稠性が、この「sticky state」の範囲内に入るよりも前に、温度を調節することにより分散相の肥大化を防止し、

同時にその状態で重合反応も継続することにより、ハンドリング性の優れた粒子性状の超高分子量PASや高分子量PAS（高濃度仕込み処方）を製造しようとするものである。

すなわち、本発明によるハンドリング性のすぐれたポリアリーレンスルフィドの製造法は、アプロチック極性有機溶媒中で、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させて、ポリアリーレンスルフィドを得る方法において、この反応を所望溶融粘度より低い溶融粘度のプレポリマーを生成させる前段重合工程とこのプレポリマーを更に高分子量化する後段重合工程とに分けて実施することからなり、前段重合工程を反応系中の該有機溶媒1kg当りのアリーレン基0.5～3.5モルおよび水0.5～5モルが共存する状態で、該仕込みジハロ芳香族化合物の転化率50～98モル%でかつ生成プレポリマーの溶融粘度が5～300ポイズになるまで反応させることによって行ない、次いで該生成プレポリマーを反応系から分離すること無く、該反応系中に水を追加して反

応系中の該有機溶媒1kg当り水5.5～15モルが共存する状態で、下記の後段重合工程を行うこと、を特徴とするものである。

後段重合工程：

（イ） 反応系を約257～290℃の範囲の温度（ T_1 ）に少なくとも10分間攪拌しながら保持する。

（ロ） 次いで、反応系の温度を降下させて、反応系を約220～250℃の範囲の温度（ T_2 ）に少なくとも2.0時間攪拌しながら保持する。

（ハ） その後、必要に応じて、反応系を約250～290℃の範囲の温度（ T_3 ）に攪拌しながら保持する。

また、本発明によるもう一つのハンドリング性のすぐれたポリアリーレンスルフィドの製造法は、アプロチック極性有機溶媒中で、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させて、ポリアリーレンスルフィドを得る方法において、この反応を所望溶融粘度より低い溶融粘度のプレポリマーを生成させる前段重合工程とこのプレポリマ

ーを更に高分子量化する後段重合工程とに分けて実施することからなり、前段重合工程を生成プレポリマーの溶融粘度が5～300ポイズになるまで反応を進行させることによって行ない、該生成プレポリマーを反応系から分離し、次いで有機溶媒1kg当り水5.5～15モルを含むアプロチック極性有機溶媒中に、該プレポリマーを該有機溶媒1kg当りのアリーレン基0.5～3.5モルが共存するように再分散させ、強アルカリ性状態（すなわち、水で10倍希釈した反応液のpH値が9.5以上）で、下記の後段重合工程を行うこと、を特徴とするものである。

後段重合工程：

（イ） 反応系を約257～290℃の範囲の温度（ T_1 ）に少なくとも10分間攪拌しながら保持する。

（ロ） 次いで、反応系の温度を降下させて、反応系を約220～250℃の範囲の温度（ T_2 ）に少なくとも2.0時間攪拌しながら保持する。

（ハ） その後、必要に応じて、反応系を約

250～290℃の範囲の温度(T_g)に撹拌しながら保持する。

効 果

本発明により、ハンドリング性のすぐれた超高分子量PAS或は高分子量PAS(高濃度仕込み処方)をコマーシャルプラントで工業的に製造することが可能になった。本発明で「ハンドリング性のすぐれたPAS」とは、スラリー状態にあっては、重合槽から取出したスラリーの輸送、固液分離などが容易であり、またドライ状態にあっては、フリーフロー性がすぐれている特長を有する粒子状PASを意味する。このハンドリング性の良好さは、本発明により得られるPAS粒子の粒子性状に起因するものである。すなわち、本発明によるPAS粒子は、その好ましい実施態様では、粒子径約0.25～5.0 μ m程度のシャープな粒径分布と約0.25(g/cm^3)程度以上の嵩密度を有するものであって、この良好なハンドリング性はこの粒子性状から自ずと発現するものだからである。

オ硫酸塩は、少量のアルカリ金属水酸化物を併用してこれら不純物を除去ないし硫化物への変換を計ることができる。

ジハロ芳香族化合物

本発明で使用されるジハロ芳香族化合物としては、例えば特開昭59-22926号公報に記載されているようなジハロ芳香族化合物があり得る。特に、p-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、2,5-ジクロルトルエン、p-ジブロムベンゼン、1,4-ジクロロナフタリン、1-メトキシ-2,5-ジクロロベンゼン、4,4'-ジクロロビフェニル、3,5-ジクロロ安息香酸、p,p'-ジクロロジフェニルエーテル、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、4,4'-ジクロロジフェニルスルフォキシド、4,4'-ジクロロジフェニルケトンなどが好ましい。なかでも、p-ジクロロベンゼンに代表されるパラジハロベンゼンを主成分とするものが好ましい。

ジハロ芳香族化合物の適当な選択組合せによって2種以上の異なる反応単位を含む共重合体を得

本発明により高分子量PASの高濃度仕込み処方が可能となり、生産性の大幅向上も可能になった。

(発明の具体的説明)

PASの製造原料及び装置

本発明によるハンドリング性のすぐれた粒状PASの製造法は、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物との反応を特定の条件の下で実施することからなるものである。

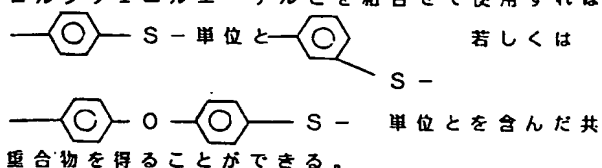
アルカリ金属硫化物

本発明で用いられるアルカリ金属硫化物には、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウムおよびこれらの混合物が含まれる。これらのアルカリ金属硫化物は、水和物または水性混合物として、あるいは無水の形で、用いることができる。

これらのアルカリ金属硫化物の中では、硫化ナトリウムが最も安価であって工業的には好ましい。

なお、アルカリ金属硫化物中に微量存在することがあるアルカリ金属重硫化物やアルカリ金属チ

ることができる。例えば、p-ジクロロベンゼンとm-ジクロロベンゼン若しくはp,p'-ジクロロジフェニルエーテルとを組合せて使用すれば、若しくは



なお、本発明によるPASは上記ジハロ芳香族化合物の重合体であるが、生成重合体の末端を形成させるあるいは重合反応ないし分子量を調節するためにモノハロ化合物(必ずしも芳香族化合物でなくてもよい)を併用することも、分岐または架橋重合体を形成させるためにトリハロ以上のポリハロ化合物(必ずしも芳香族化合物でなくてもよい)を併用することも、可能である。これらのモノハロまたはポリハロ化合物が芳香族化合物である場合の具体例は、上記具体例のモノハロまたはポリハロ誘導体として当業者にとって自明であろう。具体的には、たとえば、ジクロロベンゼンに若干量のトリクロロベンゼンを組合せて使用すれ

ば、分枝をもったフェニレンスルフィド重合体を得ることができる。もっとも、繊維、フィルム等を得るには、PASは実質的に粒状であることが好ましく、分枝の程度は少ないことが好ましい。

重合溶媒

本発明の重合反応において使用するアプロチック有機極性溶媒としては、N-メチルピロリドン(NMP)、N-エチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルカプロラクタム、テトラメチル尿素、ジメチルイミダゾリノン、ヘキサメチルりん酸トリアミド等の有機アミド類もしくは有機尿素類及びこれらの混合物をあげることができる。これらのうちでは、N-メチルピロリドンが特に好ましい。

反応系中の有機極性溶媒に対するアリーレン基(第一の発明では仕込みジハロ芳香族化合物中のアリーレン基。第二の発明では共存プレポリマー中のアリーレン基)の共存量は0.5~3.5(モル/kg)の範囲、特に好ましくは0.8~

3.0(モル/kg)の範囲が好ましい。特に、本発明は、2.3(モル/kg)以上の高濃度仕込処方でも、ハンドリング性のすぐれた粒子性状のPASの製造を可能にする大きな利点があることは前記したところである。

反応装置

本発明の重合方法における諸工程の中、就中プレポリマー生成のための重合反応の開始前に通常実施される水分量調節のための脱水工程は、少くとも反応液と接する部分がTi材で構成された反応装置で行うことが溶媒やポリマーの分解反応の防止、製品の重金属塩による汚染の防止等の点から極めて望ましい。

本発明では、攪拌が粒状PASの化学的造粒に不可欠であるため、攪拌装置を具備した反応装置であることが必要である。

PASの製造

PASの製造方法には、前述のように特開昭61-7332号公報、および特願昭59-188533号明細書等に記載された相分離重合

法などがある。前者は、プレポリマーを先ず生成させ、当該プレポリマーを反応液から分離することなく、当該反応液に水を多量に添加し、高温で相分離を起させて、さらに重合を継続する方法(「A法」とする)である。一方、後者は、プレポリマーを先ず生成させ、当該プレポリマーを反応液から一旦分離し、次いで、これをフレッシュな含水有機極性溶媒中に再分散させ、高温で相分離を起させて重合体を更新する方法(「B法」とする)である。

本発明の製造方法は、少くとも後述の後段重合工程を経由して行う方法であるが、前段重合工程は、第一の発明ではA法の、第二の発明ではB法の、範疇に属するといえることができる。

前段重合工程

(1) 第一の発明

第一の発明では、前段重合工程でプレポリマーをつくって、それを反応液から分離しないで後段重合工程を実施する。

プレポリマーを反応液から分離しないで次工程

に付すという点において第一の発明での前段重合工程がA法の範疇に属するといえることは前記したところであるが、前段重合工程の重合条件そのものは必ずしもA法に関する前記特開昭61-7332号公報記載のものに限定されない。

具体的には、第一の発明では、

A法

反応系中の有機溶媒1kg当り、アリーレン基(仕込みジハロ芳香族化合物中のアリーレン基)0.5~3.5モルおよび水0.5~5.0モルが存在する状態で、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族とを、当該仕込みジハロ芳香族化合物の転化率が50~98モル%で、しかも生成プレポリマーの溶液粘度が5~300ポイズになるまで反応させ、次いで、生成プレポリマーを反応液から分離することなく、当該反応系に水を追加して、後段重合工程を行う。

この場合通常はプレポリマー生成の重合に先立ち、反応系中の水分量の調整をするために脱水操作が行われる。この際にアルカリ金属硫化物の一

部が分解して、強アルカリ性物質を生成するので、反応系は調整しなくても充分強アルカリ性となる(詳細後記)。

なお、本発明の重合を行なう際に、少量のアルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物等のアルカリを重合系に添加することができる。これによって、系の安定性が増す場合がある。また、特に必要ではないけれども、各種塩類、例えば、カルボン酸アルカリ金属塩、カルボン酸アルカリ土類金属塩、スルホン酸アルカリ金属塩、塩化リチウム、炭酸リチウム、フッ化カリウム、等を本発明の重合方法の特長を大きく阻害しない範囲内で添加することができる。

尚、本発明で、ジハロ芳香族化合物の転化率は、以下の式で算出したものである。

(イ) ジハロ芳香族化合物(DHAと略記する)をアルカリ金属塩化物よりモル比で過剰に添加した場合

$$\text{転化率} = \frac{\text{DHA仕込量(モル)} - \text{DHA残存量(モル)}}{\text{DHA仕込量(モル)} - \text{DHA過剰量(モル)}} \times 100$$

(ロ) (イ)以外の場合

$$\text{転化率} = \frac{\text{DHA仕込量(モル)} - \text{DHA残存量(モル)}}{\text{DHA仕込量(モル)}} \times 100$$

(2) 第二の発明

第二の発明では前段重合からのプレポリマーを反応液からいったん分離してから後段重合工程を実施するが、この場合の前段工程は生成プレポリマーが溶融粘度5～300ポイズのものでありさえすれば合目的な任意のものでありうる。プレポリマーを反応液から分離して次工程に付すという点において第二の発明での前段工程がB法の範疇に属するといえることは前記したところであるが、前段重合工程の重合条件そのものは必ずしもB法に関する前記特願昭59-188533号明細書記載のものに設定されない。

第二の発明での前段重合工程の反応条件の一つ

の具体例は、第一の発明の前段重合工程で採用される重合条件(具体的には有機溶媒1kg当りのアリーレン基および水の量ならびに仕込みジハロ芳香族化合物の転化率等)と同じものである。

前段重合工程の実施によって得られるプレポリマーは、反応液から分離されたまゝの潤滑状態で、あるいは乾燥状態で、後段重合工程に付すことができる。

後段重合工程

前段重合工程の反応液と共に存在するかあるいは反応液から分離されているかにかかわらず、前段重合工程で得られるプレポリマーを、後段重合工程において、有機溶媒1kg当り水5.5～15.0モル、より好ましくは6.0～12.0モル、を含むアプロチック極性有機溶媒中に、該有機溶媒1kg当り全アリーレン基(第二の発明では、共存プレポリマー中のアリーレン基。第一の発明では、前段重合工程仕込みジハロ芳香族化合物中のアリーレン基)0.5～3.5モル、より好ましくは0.6～3.3モル、が存在するよう

に分散させ、攪拌しながら、先ず、反応系を約257～290℃、より好ましくは約260～280℃、の範囲の温度(T_1)に10分間以上、より好ましくは20分間以上、保持する(20分間以下が好ましい)。 T_1 は、上記の範囲内では必ずしも一定でなくてもよい。

次いで、分散相の「sticky state」を通過させるために反応系の温度を速やかに降下させて、当該反応を約220～250℃の範囲、より好ましくは約230～245℃の範囲、での温度(T_2)に2.0時間以上、より好ましくは3.0時間以上、保持する(5.0時間以下が好ましい)。 T_2 も、上記の範囲内では一定でなくてもよい。

本発明の後段重合工程は、この T_1 および T_2 の温度条件を実施することを必須とするものである。従って、 T_2 の条件が実現されたあとは、反応系をこの温度 T_2 の状態、で、所望する溶融粘度のPASが得られるまで反応を継続してもよいし、また後続の重合時間を短縮させることを所望する場合は、反応系を約250～290℃の範囲、よ

り好ましくは約260～280℃の範囲の、温度(T_3)に再昇温して重合を継続することもある。

この後段重合工程における最初の温度(T_1)は、約257～約290℃の範囲、より好ましくは約260～280℃の範囲とかなり高い。これは、プレポリマーをより確実に溶解させて液-液二相分離状態をより確実に達成させるためである。約257℃以下ではプレポリマーの溶解が不充分のおそれがあり、一方約290℃以上では、溶媒やポリマーが分解するおそれがある。また、反応系を温度 T_1 に10分間以上、より好ましくは、20分間以上保持するのは、10分間未満では、プレポリマーの溶解が不充分であって、液-液二相分離が不充分となるおそれがあるからである。

次に、反応系の温度を急降下させ、直ちに約220～250℃の範囲、より好ましくは約230～245℃の範囲、の温度(T_2)に保持するのは、分散相の温度を下げて、分散相の「sticky state」を通過させてやることにより、

分散相同志が衝突した際の合体・合一を防止してやるためである。約250℃以上では分散相の合体・合一防止は不充分であり、一方約220℃以下では、分散相内での重合反応速度が著しく低下するので好ましくない。

なお、この反応系の温度の急降下($T_1 \rightarrow T_2$)際に、反応系の温度をいったん所定温度 T_2 以下まで、特に230℃以下まで、降下してから所定 T_2 まで上昇させた方が、後段の重合反応工程における分散相の合一・合体の防止をより確実にすることができる。それは、分散相の温度が T_2 になっても、しばらく過冷却状態にあり、合一・合体を起すおそれがあるが、温度を T_2 以下まで降下させると、過冷却状態からより確実に脱出させることができると推測されるからである。

T_1 と T_2 との温度差 ΔT ($=T_1 - T_2$)は8℃以上あった方が、後続の重合反応工程における分散相の合一・合体の防止をより確実にすることができるので、好ましい。前記した通り、重合

反応は、この温度 T_2 の状態です望する溶融粘度のポリマーに生長するまで、反応を継続してもよい。しかし、重合時間を短縮して行うことを所望する場合は、反応等を約250～290℃、より好ましくは約260～280℃の範囲の温度(T_3)に保持して、所望する溶融粘度のPASが生成するまで反応を継続すればよい。この際、温度 T_3 への再度昇温は、温度 T_2 の反応を少くとも2.0時間、より好ましくは3.0時間、継続した後に行うことが好ましい。温度 T_2 の反応が2.0時間未満では、分散相粒子が充分固い目になるまで分散相内の重合反応が進行していないため、再昇温の際に分散相の合一・合体がおこるおそれがあるからである。温度 T_3 が290℃を超えると、溶媒やポリマーが分解するおそれがあるので好ましくない。

後段重合工程は、強アルカリ条件下で、すなわち水で10倍に希釈した反応液のpH値が9.5以上、である条件下で、実施する。

このアルカリ条件は、第1の発明では前段重合

工程の実施によって実現されることがふつうであることは前記したところである。しかし、脱水操作により強アルカリ性物質の生成だけでは不十分な場合は、適当なアルカリ剤、特に反応液に可溶のもの、たとえばアルカリ金属またはアルカリ土類金属のアルコキシド(フェノキシドを含む)、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硼酸塩などを添加して後段重合工程を実施する必要がある。

このアルカリ条件は、第2の発明では上記のようなアルカリ剤を添加しなければ、実現されることがふつうである。

後処理

本発明の方法によって得られるPASは、ハンドリング性にすぐれているため、後処理が極めて簡単にできるという大きな特長がある。

即ち、重合反応終了後、反応容器から反応スラリーは、容易に取り出し出来るため、反応容器内にポリマーが残留するトラブルは実質的に起らない。次に取卸した反応スラリーは、通常スクリーン(目開き約0.1mm程度)を用いることによって、

ポリマー粒子だけを篩分することができる。篩分したポリマーは、水洗や溶媒洗（アセトン洗等）及び必要に応じて酸洗などをして、乾燥することによって、フリーフロー性にすぐれた粉体PASとして回収できる。

製造PASの性質と用途

本発明の方法によって製造されるPASは、概ね、平均粒径0.25～3 μ mの範囲、高密度0.25(g/ml)以上の粒子性状を有する所のフリーフロー性にすぐれたポリマーである。但し、高密度が余り高過ぎるようなものは、粒子がち密すぎて、洗浄が難しいことから、0.8(g/ml)以下のものの方が好ましい。フリーフロー性にすぐれている為に、粉体輸送、袋づめ、貯蔵等が容易であり、これを溶融加工する際、ホッパー落ちがよく、溶融加工機械への食込み性にもすぐれている。

さらに又、本発明の方法によって製造されるPASは高分子量もしくは超高分子量のポリマーであるために、本発明のPASからは強伸度が非

常に大きなフィルム、繊維を得ることができる。また、耐衝撃強度や曲げ強度が非常に大きな成型品を安価に得ることができる。

本発明のPASは、またポリフェニレンスルフィドコポリマー、ポリm-フェニレンスルフィド、重合度の異なるポリp-フェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリイミド、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリアリーレン、ポリカーボネート、ポリアセタール、結晶性もしくは非結晶性ポリエステル、弗素樹脂、ポリスチレン、ポリオレフィン、ABSなどの合成樹脂あるいはオレフィンゴム、弗素ゴム、シリコンゴム、水添SBR、ブチルゴム、ポリエステルゴム、ポリアミドゴム等のエラストマー種以上と混合した組成物として用いることもできる。

さらにまた、本発明の重合体に炭素繊維、ガラス繊維、珪酸カルシウム繊維、チタン酸カリ繊維、シリカ繊維、磷酸カルシウム繊維、アスベストなどの繊維状充填材あるいはマイカ、シリカ粉末、

アルミナ粉末、酸化チタン粉末、炭酸カルシウム粉末、タルク、クレイ、ガラス粉末、珪酸カルシウム粉末、磷酸カルシウム粉末などの粉末状充填材の一種以上と混合した組成物として用いることもできる。

実験例

実験例1

実験(1a)

バドル型攪拌翼付き攪拌装置付きのTi内張り200リットルオートクレーブ（底部：取卸用突上げバルブ（クリアランス10 μ m）付き）に、N-メチルピロリドン（以下NMPと略記）119 μ g、および含水Na₂S（固型分45.98%）250モルを仕込み、回転数140RPMで攪拌しながらN₂気流下で約203℃まで昇温して、水880モルおよびNMP19.5 μ g留出させた。次いで、パラジクロロベンゼン（以下p-DCBと略記）247モル、およびメタジクロロベンゼン（以下m-DCBと略記）3モルを加え（アリーレン基/NMP）=2.5（モル/kg）、

（全水量/NMP）=4.0（モル/kg）、220℃で5時間重合させて、プレポリマーを生成させた（溶融粘度=50ポイズ、DCBの転化率93モル%）。プレポリマーを含む当該反応液に水606モルを追加した（（全水量/NMP）=10.0（モル/kg）、（全アリーレン基/NMP）=2.5（モル/kg））。そして、回転数140RPMで攪拌しながら、後段重合工程開始した。

即ち温度T₁=265℃で、1.0時間保持し、次いで急冷し（約240℃まで温度降下）、直ちに温度T₂=245℃（ $\Delta T = T_1 - T_2 = 15$ ℃）に調整して4.0時間保持した。

反応終了後、直ちに底部突上げバルブを開き、全反応液スラリーを取卸槽に取卸した。オートクレーブ内に残留するポリマーは実質的に無かった。反応スラリーの10倍希釈水液のpHは10.5であった。取卸槽から反応スラリーを抜き出し、目開き0.1 μ mのスクリーンを用いて、ポリマー（粒状）と他の成分（含塩溶媒）とに分離した。

ポリマーは、アセトン洗／水洗を3回繰返し、乾燥して回収した。得られたポリマーは、平均粒径0.7 μ m、嵩密度0.41(g/cm³)のハンドリング性のよい、粒状物であり、溶融粘度 $\eta^* = 3800$ ポイズ(溶液粘度 $\eta_{inh} = 0.35$)の高分子量PASであった。

なお、本発明の実施例の溶融粘度 η^* は、サンプリングした反応液スラリーを吸引濾過し、固形分を水洗／アセトン洗し、分別し、100℃で減圧乾燥して得た粉状サンプルをホット・プレスを用いて320℃で30秒間プレスして約0.2 μ mのシート状に成形したシート状サンプルにつき、高化式フローテスターを用いて310℃で測定し、せん断速度 $= 200$ (秒)⁻¹の時の値を求めたものである。溶液粘度 η_{inh} は、同様にして得られた粉状サンプルについて、これを1-クロル・ナフタレンに0.4g/dlの濃度に溶解し、206℃の温度で測定して求めたものである。

実験(1b)

実験(1a)における後段重合工程において温

0.1 μ mのスクリーンでは、ポリマーの分離はできなかった。そこで、大量の水に投入して希釈し、1昼夜静置して、ポリマーを沈降させ、遠心脱水器を用いてポリマーを分離し、さらにアセトン洗／水洗を3回繰返し、乾燥して、ポリマーを得た。得られたポリマーは平均粒径0.1 μ m以下、嵩比重 $= 0.21$ (g/cm³)の非常にハンドリング性の悪い微粉であり、溶融粘度 $= 470$ ポイズ $\eta_{inh} = 0.23$)であった。

実験例1の実験(1a)～(1c)の温度プロフィールは、添付の第1図に示す通りである。

実験例2

実験(2a)

バドル型攪拌翼付き攪拌装置付きのTi内張り200リットルオートクレーブ(底部に取卸用突上げバルブ(クリアランス10 μ m)付き)に、NMP 145kgおよび含水Na₂S(固型分45.98%)250モルを仕込み、回転数110RPMで攪拌しながらN₂気流下で約204℃まで昇温して、水909モルおよび

度 $T_1 = 265$ ℃で重合を行ない、途中で温度を降下させないで、3.0時間反応を継続した。重合反応終了後、オートクレーブ下部の突上げバルブを開いて、反応スラリーを取卸したが、粗粒ポリマーがバルブ・クリアランスを閉塞し、ポリマーの約15%は取卸しできなかった。取卸しできたスラリーにつき、実験(1a)と同様にして後処理して、ポリマーを回収した。得られたポリマーは、平均粒径6 μ mのハンドリング性の悪い粗い粒子であった。ポリマーの溶融粘度 $= 3600$ ポイズ($\eta_{inh} = 0.34$)であった。

実験(1c)

実験(1a)における後段重合工程において温度 $T_1 = 245$ ℃で重合を行ない、途中で温度を変動させることなく、6.0時間反応を継続した。重合反応終了後、オートクレーブの下部の突上げバルブを開いて、反応スラリーを取卸した。オートクレーブ内に残留したスラリーは、実質的にはなかった。しかし、ポリマーは微粉状であって、スラリーはミルク状にドロドロしており、目開き

NMP 20kgを留出させた。p-DCB 248モルを加えて((アリーレン基/NMP) = 2.0(モル/kg)、(全水量/NMP) = 2.9(モル/kg))、220℃で5時間重合させて、プレポリマーを生成させた(溶融粘度 $= 60$ ポイズ、p-DCBの転化率94モル%)。

プレポリマーを含む当該反応液に水503モル及び1.3.5-トリクロルベンゼン0.70モルを追加した((全水量/NMP) = 6.9(モル/kg)、(全アリーレン基/NMP) = 2.0(モル/kg))。そして、回転数110RPMで攪拌しながら、後段重合工程開始した。すなわち、温度 $T_1 = 260$ ℃で30分間保持し、次いで急冷し、直ちに温度 $T_2 = 249$ ℃($\Delta T = T_1 - T_2 = 11$ ℃)に調整して5.0時間保持した。

反応終了後、直ちに底部突上げバルブを開き、全反応液スラリーを取卸槽に取卸した。オートクレーブ内に残留するポリマーは、実質的に無かった。反応スラリーの10倍希釈水液のpHは

10.3であった。取卸槽から反応スラリーを抜出し、目開き0.1mmのスクリーンを用いて、ポリマー（粒状）と他の成分（含塩溶媒）とに分離した。ポリマーはアセトン洗／水洗を3回繰返し、乾燥して回収した。得られたポリマーは、平均粒子径1.0mm、高密度0.38(g/ml)のハンドリング性のすぐれた粒状物であり、溶融粘度は32000ボイズ（溶液粘度 $\eta_{inh} = 0.72$ ）の超高分子量PASであった。

実験(2b)

実験(2a)における後段重合工程において、 T_2 温度を254℃($\Delta T = 6^\circ\text{C}$)にして、反応を継続した。 $T_2 = 254^\circ\text{C}$ の重合開始後約3時間経過した時点で過負荷のため攪拌継続不能となった。そこで、反応を停止し、下部突上げバルブを開いたが、ポリマーの大部分は排出できなかった。冷却後、オートクレーブの上蓋を開いてみると、ポリマーが粗大粒子もしくは塊状となっており、その一部は攪拌翼に巻付いていた。このポリマーの溶融粘度は11000ボイズ（溶液粘度

し、後処理した。反応液スラリーの10倍希釈水溶液のpHは10.0であった。重合槽内に残留するポリマーは、実質的になかった。得られたPASは、平均粒径1.1mm、高密度0.35(g/ml)溶融粘度41000ボイズ（溶液粘度 $\eta_{inh} = 0.74$ ）のハンドリング性のすぐれた超高分子量PASであった。

実験(3b)

実験(3a)における後段重合工程において、反応系を $T_2 = 249^\circ\text{C}$ で15分間だけ保持した後、反応系の温度(T_3)を260℃に上昇させて重合を継続した。

反応温度 $T_3 = 260^\circ\text{C}$ の温度になってから約2時間後、過負荷となって攪拌継続不能となった。

実験(1b)と同様にしてオートクレーブ内部を調べると、実験(1b)の場合とは、同様であった。ポリマーの溶融粘度は10500ボイズ（溶液粘度 $\eta_{inh} = 0.49$ ）であった。

実験例3の実験(3a)及び(3b)の温度プロフィールは、一括して第3図3に示す。

$\eta_{inh} = 0.52$)であった。

実験(2c)

実験(2a)において、 $T_2 = 220^\circ\text{C}$ ($\Delta T = 40^\circ\text{C}$)に反応系の温度を保持して8.0時間重合を行った。重合終了後、反応スラリーを取卸した。スラリーは実験(1c)とよく似たミルク状であった。実験(1c)と同様に後処理して、ポリマーを回収した。

得られたポリマーは、平均粒径0.1mm以下、高密度0.22(g/ml)の非常にハンドリング性の悪い微粉であり、溶融粘度810ボイズ($\eta_{inh} = 0.27$ (g/ml))であった。実験例2の実験(2a)～(2c)の温度プロフィールは一括して第2図に示す。

実験例3

実験(3a)

実験例2の実験(2a)における後段重合工程において、反応系の T_2 を249℃に3時間保持した後、昇温し、 $T_3 = 260^\circ\text{C}$ で2時間重合を続けた。反応停止後、実験例1と同様にして取卸

実験例4

T_1 内張り20リットルオートクレーブに、NMP 11.0kgと実験例1で用いた含水硫磺ソーダ（固形分45.98%）25.0モルを仕込み、約203℃まで昇温加熱しながら、水分82.5モルとNMP 2.1kgとを留出させた。

p-DCB 24.9モルおよびNMP 3.1kgを加えた（（アリーレン基/NMP）= 2.5（モル/kg）、（全水量/NMP）= 3.7（モル/kg））。

220℃で5時間重合を行なって、重合スラリーを得た。このスラリー中のポリマーの溶融粘度 η^* は125ボイズであった。この重合スラリーに水を添加して（全水量/NMP）= 10.0（モル/kg）とし、260℃で1時間重合を行なって、反応スラリー（S-1）を得た。この（S-1）中のポリマーの溶融粘度 η^* は、320ボイズであった。

スラリー（S-1）の約半分を透過して、液相を分離し、固形分を回収してpH 13.1の

NaOH水溶液で洗浄して粗粒状のプレポリマーを得た。これをミキサーで粉碎して約2mm以下の細粒となし、再びpH13.1のNaOH水溶液で洗浄し、次いでNMPで2回洗浄して付着水分を除いて、有害物質を低減した清浄化プレポリマーのウェット・ケーキを得た。

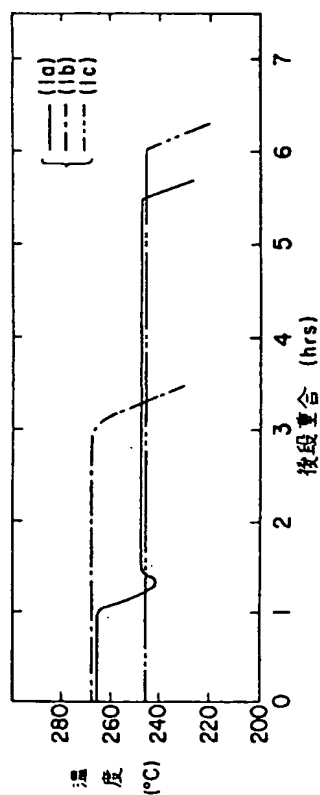
プレポリマー108g(1.0基本モル)を含む含溶媒ウェット・ケーキを1リットルのTi内張りオートクレーブに移し、NMP及びNaOH2gを加え、さらに水を加えて(全水量/NMP)=10.0(モル/kg)、(全アリーレン基/NMP)=2.0(モル/kg)に調整した。次いで、脱泡しながら加熱し、 $T_1 = 260^\circ\text{C}$ で1.0時間、及び $T_2 = 248^\circ\text{C}$ ($\Delta T = 12^\circ\text{C}$)で5時間反応させた。冷却後、オートクレーブを開いてスラリーを取出し(10倍希釈水溶液pH=11.3)、目開き0.1mmのスクリーンを用いてポリマーを篩分し、アセトン洗/水洗を3回繰返し、乾燥して、ポリマーを得た。得られたポリマーは、平均粒径1.2mm、

真密度0.34(g/ml)、熔融粘度=16400ポイズ($\eta_{inh} = 0.66$)の超高分子重PASであり、ハンドリング性は概ね良好であった。

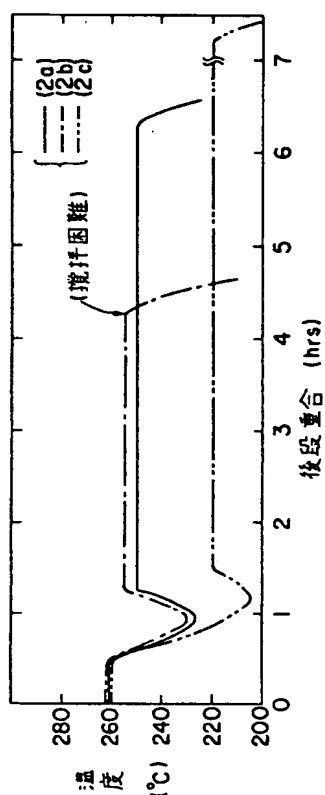
4. 図面の簡単な説明

第1～3図は、それぞれ実験例1～3の実験での温度プロファイルを示す説明図である。

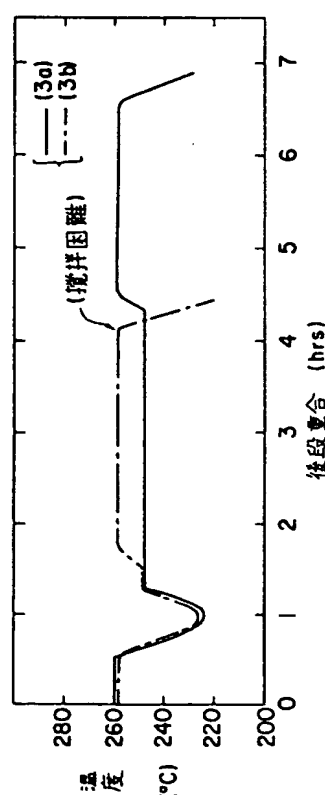
出願人代理人 佐 藤 一 雄



第1図



第2図



第3図

手続補正書

昭和62年11月1日

特許庁長官 小川 邦 夫 殿

1 事件の表示

昭和61年 特許願 第190224号

2 発明の名称

ハンドリング性のすぐれた
ポリアリーレンスルフィド
の製造法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(110) 呉羽化学工業株式会社

4 代理人

東京都千代田区丸の内三丁目2番3号
電話東京 (211) 2321 大代表

6428 弁理士 佐 藤 一 雄

5 補正命令の日付

昭和 年 月 日
←発送日 昭和 年 月 日

6 補正によりする発明の数

7 補正の対象
明細書の全文

8 補正の内容

別紙のとおり



行ない、次いで該生成プレポリマーを反応系から分離すること無く、該反応系中に水を追加して反応系中の該有機溶媒1kg当り水5.5～15モルが共存する状態で、下記の後段重合工程を行うことを特徴とするハンドリング性のすぐれた高分子量もしくは超高分子量ポリアリーレンスルフィドの製造法。

後段重合工程：

(イ) 反応系を約257～290℃の範囲の温度(T_1)に少なくとも10分間攪拌しながら保持する。

(ロ) 次いで、反応系の温度を降下させて、反応系を約220～250℃の範囲の温度(T_2)に少なくとも2.0時間攪拌しながら保持する。

(ハ) その後、必要に応じて、反応系を約250～290℃の範囲の温度(T_3)で所望の溶融粘度のポリアリーレンスルフィドが生成するに十分な時間攪拌しながら保持する。

2. 前段重合工程での反応系中の該有機溶媒の使用量がアルカリ金属硫化物仕込量1モル当り

63-46228 (13)

明 細 書

1. 発明の名称

ハンドリング性のすぐれたポリアリーレンスルフィドの製造法

2. 特許請求の範囲

1. アプロチック極性有機溶媒中で、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させて、ポリアリーレンスルフィドを得る方法において、この反応を所望溶融粘度より低い溶融粘度のプレポリマーを生成させる前段重合工程とこのプレポリマーを更に高分子量化する後段重合工程とに分けて実施することからなり、前段重合工程を反応系中の有機溶媒の使用量がアルカリ金属硫化物仕込量1モル当り0.2～5kgおよび該有機溶媒1kg当り水0.5～5モルが共存する状態で、該仕込みジハロ芳香族化合物の転化率50～98モル%でかつ生成プレポリマーの溶融粘度が5～300ポイズになるまで反応させることによって

0.3～2kgである、特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3. 生成ポリアリーレンスルフィドが、繰返し単位 $\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—S—}$ を主成分とするポリマーである、特許請求の範囲第1～2項のいずれかに記載の製造法。

4. 生成ポリアリーレンスルフィドが実質的に線状ポリマーである、特許請求の範囲第1～3項のいずれか1項に記載の製造法。

5. アプロチック極性有機溶媒中で、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させて、ポリアリーレンスルフィドを得る方法において、この反応を所望溶融粘度より低い溶融粘度のプレポリマーを生成させる前段重合工程とこのプレポリマーを更に高分子量化する後段重合工程とに分けて実施することからなり、前段重合工程を生成プレポリマーの溶融粘度が5～300ポイズになるまで反応を進行させることによって行ない、該生成プレポリマーを反応系から分離し、次いで有機溶媒1kg当り水5.5～15モルを含むアブ

ロチック極性有機溶媒中に、該プレポリマーを該有機溶媒 1 kg 当りのアリーレン基 0.5～3.5 モルが共存するように再分散させ、強アルカリ性状態（すなわち、水で 10 倍希釈した反応液の pH 値が 9.5 以上）で、下記の後段重合工程を行うことを特徴とする、ハンドリング性のすぐれた高分子量もしくは超高分子量ポリアリーレンスルフィドの製造法。

後段重合工程：

(イ) 反応系を約 257～290℃の範囲の温度 (T_1) に少なくとも 10 分間攪拌しながら保持する。

(ロ) 次に、反応系の温度を降下させて、反応系を約 220～250℃の範囲の温度 (T_2) に少なくとも 2.0 時間攪拌しながら保持する。

(ハ) その後、必要に応じて、反応系を約 250～290℃の範囲の温度 (T_3) で所望の溶融粘度のポリアリーレンスルフィドが生成するに十分な時間攪拌しながら保持する。

6. 後段重合工程での反応系中の該有機溶媒

明で高分子量 P A S 及び超高分子量 P A S というのは、それぞれ約 1000～7000 ポイズ及び約 7000 ポイズ以上（310℃、せん断速度 -200 (秒⁻¹) の時の値の P A S を示すものとす

る。近年、電子機器部材、自動車部品などに用いられる熱可塑性樹脂としてますます高い耐熱性の熱可塑性樹脂が要求されてきている。

P A S もその要求に応え得る樹脂としての性質を有しているが、このポリフェニレンスルフィドに代表される P A S は分子量の充分高いものが得られ難いという事情があるために、特に高強度が要求される繊維、フィルムや高耐衝撃強度が要求される成形品を得ることが極めて難しいという問題点があった。

本発明はこれらの問題点を解決すべく、著者に高分子量の P A S を安価に製造する方法を提供するものである。

従来技術

P A S の代表的な製造方法としては、N - メチ

ルの使用量がアルカリ金属硫化物仕込量 1 モル当り 0.3～2 kg である、特許請求の範囲第 5 項記載の製造法。

7. 生成ポリアリーレンスルフィドが繰返し、単位 $\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—S—}\rangle$ を主成分とするポリマーである、特許請求の範囲第 5～6 項のいずれかに記載の製造法。

8. 生成ポリアリーレンスルフィドが実質的に線状ポリマーである、特許請求の範囲第 5～7 項のいずれか 1 項に記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の背景〕

技術分野

本発明はポリアリーレンスルフィド（以下 P A S と略記する）の製造方法に関するものであり、更に詳しくは有機酸塩などの重合助剤を用いることなしに、ハンドリング性の優れた粒子性状の高分子量、若しくは超高分子量の P A S を安価に製造する新規な製造方法に関する。なお、本発

明はポリロリドン等の有機アミド溶媒中でジハロ芳香族化合物と硫化ナトリウムとを反応させる方法が特公昭 45 - 3368 号公報に開示されている。しかし、この方法で製造された P A S は分子量および溶融粘度が低くて、フィルム、シート、繊維などには成形加工することが困難であった。

このようなところから、高重合度の P A S を得るために、上記の方法を改善した方法が種々提案されている。最も代表的な特公昭 52 - 12240 号公報記載のものでは、N - メチルピロリドン等の有機アミド溶媒中で、ジハロ芳香族化合物と硫化ナトリウムとの反応において重合助剤としてアルカリ金属有機酸塩を用いている。この方法によれば重合助剤の添加量がアルカリ金属硫化物に対して等モル程度必要とされており、さらにより高重合度の P A S を得るためには種々の重合助剤のうちでも高価な酢酸リチウムや安息香酸ナトリウムを多量に使用することが必要であり、従って結果的に P A S の製造コストが増大して工業的に不利なと思われる。また、この方法で

は、重合反応後のP A S回収時の処理排水に多量の有機酸等が混入することになって公害上の問題を生ずるおそれがあり、また重合助剤を回収・再使用するためには多大の設備及びランニングの費用を必要とすることなど、経済的見地から大きな問題があると思われる。

他の高重合度のP A Sを得る方法としては、重合中にあるいは重合末期に、トリハロ以上のポリハロ芳香族化合物を架橋剤もしくは分枝剤として用いる方法が提案されている（特開昭53-136100号公報等）。

架橋剤だけで重合度を高める方法によれば見掛け上溶解粘度が数万ボイズの高分子量P A Sも容易に得ることができる。しかしながら、高度に架橋もしくは分枝したポリマーであるため、曳糸性に乏しく、フィルム、繊維などには成形加工が困難であり、また成形品が得られたとしても分子鎖が基本的に短かいために機械的に極めて脆弱なものにしかならないという問題点があった。

ポリマー溶液相）を起させて高分子量P A Sを生成させる方法、いわば「相分離重合」といふべき方法である。

この相分離重合法においては、実験室的には超高分子量のP A Sを調製したり、高濃度仕込処方ではP A Sを調製することは可能である。しかし、コマーシャルプラントで工業的にP A Sを製造する場合は、重合中に分散相がいわゆる「sticky state」に突入し、生成したポリマーが合一・合体して肥大化・粗粒化を起し、さらには塊状化して、攪拌や重合槽からの抜出しを困難にするおそれがあり、単純にこれらの方法で超高分子量P A Sや高濃度仕込処方での高分子量P A Sを工業的に製造するには、エンジニアリング上の問題が残されていた。

特開昭61-7332号公報記載の方法及び特開昭59-188533号の方法は、いずれも、架橋剤や重合助剤（有機酸塩等）を実質的に用いることなく、高分子量もしくは超高分子量の線状P A Sを安価に製造する所謂「相分離重合」によ

考えられる解決策

本発明者らは上記の点に鑑み、溶解粘度が高くても線状のP A Sを、アルカリ金属有機酸塩等の重合助剤を使用することなしに、安価に製造する方法を見出すべくアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物との単純重合系での重合メカニズムを詳細に検討した結果、重合の諸条件中で特に共存水の量と重合温度とを重合前段と重合後段で顕著に異ならせることによって、助剤を用いることなしに高分子量のP A Sを製造することができることを見出した（特開昭61-7332号公報参照）。

次いで、本発明者らは、プレポリマーを一旦分離してから再度、含水極性溶媒中に分散させて加熱することによって、高～超高分子量のP A Sを製造する方法を見出した（特開昭59-188533号）。

本発明者らが開発した上記の方法は、いずれも溶媒として含水有機極性溶媒を用いて、液・液二相分離（分散相：濃ポリマー溶液相、連続相：希

方法であるが、両者は共に先ず溶解粘度5～3000ボイズ（310℃で、せん断速度=200（秒）⁻¹で測定）のプレポリマーをつくり、このプレポリマーと充分量の水を含んだ強アルカリ性の含水アプロチック有機極性媒体中で約240℃～290℃に加熱して、液・液二相分離（分散相：濃ポリマー溶液相、連続相：希ポリマー溶液相）状態下で、重合を進行させて高分子量のポリアリーレンスルフィドを得る。

二相分離重合の開始当初は、分散相の粘稠性が比較的低いので、生成したポリマーが攪拌により衝突合体して合一しても、攪拌により再分散して、肥大化は進まない。しかし、重合が進行すると、分散相の粘稠性が高くなり、再分散の困難な所謂「sticky state」の範囲内に入ってくる（高濃度仕込み処方においては、特にこの範囲が広くなる）。

そうすると、生成したポリマーが合一・合体し、再分散することなしにそのまゝ肥大化し、粗粒化そしてついには塊状化へと到るようになる。

〔発明の概要〕

要 旨

本発明は、この分散相の粘稠性が、この「sticky state」の範囲内に入るよりも前に、温度を調節することにより分散相の肥大化を防止し、同時にその状態で重合反応も継続することにより、ハンドリング性の優れた粒子性状の超高分子量PASや高分子量PAS（高濃度仕込み処方）を製造しようとするものである。

すなわち、本発明によるハンドリング性のすぐれたポリアリーレンスルフィドの製造法は、アプロチック極性有機溶媒中で、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させて、ポリアリーレンスルフィドを得る方法において、この反応を所望熔融粘度より低い熔融粘度のプレポリマーを生成させる前段重合工程とこのプレポリマーを更に高分子量化する後段重合工程とに分けて実施することからなり、前段重合工程を反応系中の有機溶媒の使用量がアルカリ金属硫化物仕込量1モル当たり0.2～5kgおよび該有機溶媒1kg当たり水

また、本発明によるもう一つのハンドリング性のすぐれたポリアリーレンスルフィドの製造法は、アプロチック極性有機溶媒中で、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させて、ポリアリーレンスルフィドを得る方法において、この反応を所望熔融粘度より低い熔融粘度のプレポリマーを生成させる前段重合工程とこのプレポリマーを更に高分子量化する後段重合工程とに分けて実施することからなり、前段重合工程を生成プレポリマーの熔融粘度が5～300ポイズになるまで反応を進行させることによって行ない、該生成プレポリマーを反応系から分離し、次いで有機溶媒1kg当たり水5.5～15モルを含むアプロチック極性有機溶媒中に、該プレポリマーを該有機溶媒1kg当たりのアリーレン基0.5～3.5モルが共存するように再分散させ、強アルカリ性状態（すなわち、水で10倍希釈した反応液のpH値が9.5以上）で、下記の後段重合工程を行うこと、を特徴とするものである。

後段重合工程：

0.5～5モルが共存する状態で、該仕込みジハロ芳香族化合物の転化率50～98モル%でかつ生成プレポリマーの熔融粘度が5～300ポイズになるまで反応させることによって行ない、次いで該生成プレポリマーを反応系から分離すること無く、該反応系中に水を追加して反応系中の該有機溶媒1kg当たり水5.5～15モルが共存する状態で、下記の後段重合工程を行うこと、を特徴とするものである。

後段重合工程：

(イ) 反応系を約257～290℃の範囲の温度(T_1)に少なくとも10分間攪拌しながら保持する。

(ロ) 次いで、反応系の温度を降下させて、反応系を約220～250℃の範囲の温度(T_2)に少なくとも2.0時間攪拌しながら保持する。

(ハ) その後、必要に応じて、反応系を約250～290℃の範囲の温度(T_3)で所望の熔融粘度のポリアリーレンスルフィドが生成するに十分な時間攪拌しながら保持する。

(イ) 反応系を約257～290℃の範囲の温度(T_1)に少なくとも10分間攪拌しながら保持する。

(ロ) 次いで、反応系の温度を降下させて、反応系を約220～250℃の範囲の温度(T_2)に少なくとも2.0時間攪拌しながら保持する。

(ハ) その後、必要に応じて、反応系を約250～290℃の範囲の温度(T_3)で所望の熔融粘度のポリアリーレンスルフィドが生成するに十分な時間攪拌しながら保持する。

効 果

本発明により、ハンドリング性のすぐれた超高分子量PAS或は高分子量PAS（高濃度仕込み処方）をコマーシャルプラントで工業的に製造することが可能になった。本発明で「ハンドリング性のすぐれたPAS」とは、スラリー状態にあっては、重合槽から取出したスラリーの輸送、固液分離などが容易であり、またドライ状態にあっては、フリーフロー性がすぐれている特長を有する粒子状PASを意味する。このハンドリング性の

良好さは、本発明により得られるPAS粒子の粒子性状に基因するものである。すなわち、本発明によるPAS粒子は、その好ましい実施態様では、粒子径約0.25~5.0 μ m程度のシャープな粒径分布と0.25~0.8(g/ml)の高密度を有するものであって、この良好なハンドリング性はこの粒子性状から自ずと発現するものだからである。

本発明により高分子量PASの高濃度仕込み処方が可能となり、生産性の大幅向上も可能になった。

[発明の具体的説明]

PASの製造原料及び装置

本発明によるハンドリング性のすぐれた粒状PASの製造法は、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物との反応を特定の条件の下で実施することからなるものである。

アルカリ金属硫化物

本発明で用いられるアルカリ金属硫化物には、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、

硫化ルビジウム、硫化セシウムおよびこれらの混合物が包含される。これらのアルカリ金属硫化物は、水和物または水性混合物として、あるいは無水の形で、用いることができる。

これらのアルカリ金属硫化物の中では、硫化ナトリウムが最も安価であって工業的には好ましい。

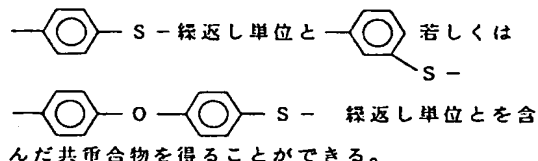
なお、アルカリ金属硫化物中に微量存在することがあるアルカリ金属重硫化物やアルカリ金属チオ硫酸塩は、少量のアルカリ金属水酸化物を併用してこれら不純物を除去ないし硫化物への変換を計ることができる。

ジハロ芳香族化合物

本発明で使用されるジハロ芳香族化合物としては、例えば特開昭59-22926号公報に記載されているようなジハロ芳香族化合物があり得る。特に、p-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、2,5-ジクロルトルエン、p-ジブロムベンゼン、1,4-ジクロロナフタリン、1-メトキシ-2,5-ジクロロベンゼン、4,4'-ジクロロビフェニル、3,5-ジクロロ安息香酸、

p, p'-ジクロルジフェニルエーテル、4,4'-ジクロルジフェニルスルホン、4,4'-ジクロルジフェニルスルフォキシド、4,4'-ジクロルジフェニルケトンなどが好ましい。なかでも、p-ジクロロベンゼンに代表されるパラジハロベンゼンを主成分とするものが好ましい。

ジハロ芳香族化合物の適当な選択組合せによって2種以上の異なる反応単位を含む共重合体を得ることができる。例えば、p-ジクロロベンゼンとm-ジクロロベンゼン若しくはp, p'-ジクロルジフェニルエーテルとを組合せて使用すれば、



なお、本発明によるPASは上記ジハロ芳香族化合物の重合体であるが、生成重合体の末端を形成させあるいは重合反応ないし分子量を調節するためにモノハロ化合物（必ずしも芳香族化合物でなくてもよい）を併用することも、分岐または架

橋重合体を形成させるためにトリハロ以上のポリハロ化合物（必ずしも芳香族化合物でなくてもよい）を併用することも、可能である。これらのモノハロまたはポリハロ化合物が芳香族化合物である場合の具体例は、上記具体例のモノハロまたはポリハロ誘導体として当業者にとって自明であろう。具体的には、たとえば、ジクロロベンゼンに若干量のトリクロロベンゼンを組合せて使用すれば、分枝をもったフェニレンスルフィド重合体を得ることができる。もっとも、繊維、フィルム等を得るには、PASは実質的に線状であることが好ましく、分枝の程度は少ないことが好ましい。

重合溶媒

本発明の重合反応において使用するアプロチック有機極性溶媒としては、N-メチルピロリドン(NMP)、N-エチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルカプロラクタム、テトラメチル尿素、ジメチルイミダゾリジノン、ヘキサメチルりん酸トリアミド等の有機アミド類（カルバミン

酸アミド類も含む) もしくは有機尿素類及びこれらの混合物をあげることができる。これらのうちでは、N-メチルピロリドンが特に好ましい。

反応系中の有機極性溶媒の使用量は(第一の発明では仕込み金属硫化物1モル当り、第二の発明では共存プレポリマー中のアリーレン基1モル当り)0.2~5kg、特に好ましくは0.3~2kg、の範囲が好ましい。

反応装置

本発明の重合方法における諸工程の中、就中プレポリマー生成のための重合反応の開始前に通常実施される水分量調節のための脱水工程は、少くとも反応液と接する部分がTi材で構成された反応装置で行うことが溶媒やポリマーの分解反応の防止、製品の重金属塩による汚染の防止等の点から極めて望ましい。

本発明では、攪拌が粒状PASの化学的造粒に不可欠であるため、攪拌装置を具備した反応装置であることが必要である。

第一の発明では、前段重合工程でプレポリマーをつくって、それを反応液から分離しないで後段重合工程を実施する。

プレポリマーを反応液から分離しないで次工程に付すという点において第一の発明での前段重合工程がA法の範疇に属するといえることは前記したところであるが、前段重合工程の重合条件そのものは必ずしもA法に関する前記特開昭61-7332号公報記載のものに限定されない。

具体的には、第一の発明では、

A法

反応系中の有機溶媒の使用量がアルカリ金属硫化物仕込量1モル当り(ジハロ芳香族化合物仕込み1モル当りとほぼ同一)0.2~5kgおよび該有機溶媒1kg当り水0.5~5.0モルが存在する状態で、好ましくは180~240℃の温度で、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族とを、当該仕込みジハロ芳香族化合物の転化率が50~98モル%で、しかも生成プレポリマーの溶融粘度が5~300ポイズになるまで反応させ、次いで、生

PASの製造

PASの製造方法には、前述のように特開昭61-7332号公報、および特願昭59-188533号明細書等に記載された相分離重合法などがある。前者は、プレポリマーを先ず生成させ、当該プレポリマーを反応液から分離することなく、当該反応液に水を多量に添加し、高温で相分離を起させて、さらに重合を継続する方法(以下A法と略称する)である。一方、後者は、プレポリマーを先ず生成させ、当該プレポリマーを反応液から一旦分離し、次いで、これをフレッシュな含水有機極性溶媒中に再分散させ、高温で相分離を起させて重合体を更新する方法(以下B法と略称する)である。

本発明の製造方法は、少くとも後述の後段重合工程を経由して行う方法であるが、前段重合工程は、第一の発明ではA法の、第二の発明ではB法の、範疇に属するといえることができる。

前段重合工程

(1) 第一の発明

成プレポリマーを反応液から分離することなく、当該反応系に水を追加して、後段重合工程を行う。

この場合通常はプレポリマー生成の重合に先立ち、反応系中の水分量の調整をするために脱水操作が行われる。この際にアルカリ金属硫化物の一部が分解して、強アルカリ性物質を生成するので、反応系は調整しなくても充分強アルカリ性となる(詳細後記)。

なお、本発明の重合を行なう際に、少量のアルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物等のアルカリを重合系に添加することができる。これによって、系の安定性が増す場合がある。また、必要に応じて、各種塩類、例えば、カルボン酸アルカリ金属塩、カルボン酸アルカリ土類金属塩、スルホン酸アルカリ金属塩、塩化リチウム、炭酸リチウム、フッ化カリウム、等を本発明の重合方法の特長を大きく阻害しない範囲内で添加することができる。

尚、本発明で、ジハロ芳香族化合物の転化率は、以下の式で算出したものである。

(イ) ジハロ芳香族化合物(DHAと略記する)をアルカリ金属硫化物よりモル比で過剰に添加した場合

$$\text{転化率} = \frac{\text{DHA仕込量(モル)} - \text{DHA残存量(モル)}}{\text{DHA仕込量(モル)} - \text{DHA過剰量(モル)}} \times 100$$

(ロ) (イ)以外の場合

$$\text{転化率} = \frac{\text{DHA仕込量(モル)} - \text{DHA残存量(モル)}}{\text{DHA仕込量(モル)}} \times 100$$

(2) 第二の発明

第二の発明では前段重合からのプレポリマーを反応液からいったん分離してから後段重合工程を実施するが、この場合の前段工程は生成プレポリマーが溶融粘度5~300ポイズのものでありさえすれば合目的な任意のものでありうる。プレポリマーを反応液から分離して次工程に付すという点において第二の発明での前段工程がB法の範疇に属するといえるが、前段重合工程の重合条件そのものは必ずしもB法に関する前記特願昭59

-188533号明細書記載のものに限定されない。

第二の発明での前段重合工程の反応条件の一つの具体例は、第一の発明の前段重合工程で採用される重合条件(具体的には有機溶媒1kg当りのアリーレン基および水の量ならびに仕込みジハロ芳香族化合物の転化率等)と同じものである。

前段重合工程の実施によって得られるプレポリマーは、反応液から分離されたまゝの湿潤状態で、あるいは乾燥状態で、後段重合工程に付すことができる。

後段重合工程

前段重合工程の反応液と共に存在するかあるいは反応液から分離されているにかかわらず、前段重合工程で得られるプレポリマーを、後段重合工程において、有機溶媒1kg当り水5.5~15.0モル、より好ましくは6.0~12.0モル、を含むアプロチック極性有機溶媒中に、該有機溶媒の使用量が(第二の発明では、共存プレポリマー中のアリーレン基。第一の発明では、前

段重合工程仕込み金属硫化物1モル当り(仕込みジハロ芳香族化合物のアリーレン基1モル当りとほぼ同一)0.2~5kg、より好ましくは0.3~2kg、が存在するように分散させ、攪拌しながら、先ず、反応系を約257~290℃、より好ましくは約260~280℃、の範囲の温度(T_1)に10分間以上、より好ましくは20分間以上20時間以下、保持する。 T_1 は、上記の範囲内では必ずしも一定でなくてもよい。

次いで、分散相の「sticky state」になる前に反応系の温度を速やかに降下させて、当該反応を約220~250℃の範囲、より好ましくは約230~245℃の範囲、での温度(T_2)に2.0時間以上、より好ましくは3.0時間以上50時間以下、保持する。 T_2 も、上記の範囲内では一定でなくてもよい。

本発明の後段重合工程は、この T_1 および T_2 の温度条件を実施することを必須とするものである。従って、 T_2 の条件が実現されたあとは、反

応系をこの温度 T_2 の状態、で、所望する溶融粘度のPASが得られるまで反応を継続してもよいし、また後続の重合時間を短縮させることを所望する場合は、反応系を約250~290℃の範囲、より好ましくは約260~280℃の範囲の、温度(T_3)に再昇温して重合を継続することもできる。

この後段重合工程における最初の温度(T_1)は、約257~約290℃の範囲、より好ましくは約260~280℃の範囲とかなり高い。これは、プレポリマーをより確実に溶解させて液-液二相分離状態をより確実に達成させるためである。約257℃以下ではプレポリマーの溶解が不充分のおそれがあり、一方約290℃以上では、溶媒やポリマーが分解するおそれがある。また、反応系を温度 T_1 に保持する時間が10分間未満では、プレポリマーの溶解が不充分であって、液-液二相分離が不充分となるおそれがあるからである。

次に、反応系の温度を急降下させ、直ちに約220~250℃の範囲、より好ましくは約

230～245℃の範囲、の温度(T_2)に保持するのは、分散相の温度を下げて、分散相の「sticky state」を回避することにより、分散相同志が衝突した際の合体・合一を防止してやるためである。約250℃以上では分散相の合体・合一防止は不充分であり、一方約220℃以下では、分散相内での重合反応速度が著しく低下するので好ましくない。

なお、この反応系の温度の急降下($T_1 \rightarrow T_2$)の際に、反応系の温度をいったん所定温度 T_2 以下まで、特に230℃以下まで、降下してから所定 T_2 まで上昇させた方が、後段の重合反応工程における分散相の合一・合体の防止をより確実にすることができる。それは、分散相の温度が T_2 になっても、しばらく過冷却状態にあり、合一・合体を起すおそれがあるが、温度を T_2 以下まで降下させると、過冷却状態からより確実に脱出させることができると推測されるからである。

T_1 と T_2 との温度差 $\Delta T (=T_1 - T_2)$ は

後段重合工程は、強アルカリ性の条件下で、すなわち水で10倍に希釈した反応液のpH値が9.5以上、である条件下で、実施する。

このアルカリ条件は、第1の発明では前段重合工程の実施によって実現されることがふつうであることは前記したところである。しかし、脱水操作により強アルカリ性物質の生成だけでは不十分な場合は、適当なアルカリ剤、特に反応液に可溶のもの、たとえばアルカリ金属またはアルカリ土類金属のアルコキシド(フェノキシドを含む)、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硼酸塩などを添加して強アルカリ性の条件下で後段重合工程を実施する必要がある。

このアルカリ条件は、第二の発明では上記のようなアルカリ剤を添加しなければ、実現されないことがふつうである。

後処理

本発明の方法によって得られるPASは、ハンドリング性にすぐれているため、後処理が極めて簡単にできるという大きな特長がある。

8℃以上あった方が、より好ましくは9～70℃であることが、後続の重合反応工程における分散相の合一・合体の防止をより確実にすることができるので、好ましい。前記した通り、重合反応は、この温度 T_2 の状態です望する溶融粘度のポリマーに生長するまで、反応を継続してもよい。しかし、重合時間を短縮して行うことを所望する場合は、反応等を約250～290℃、より好ましくは約260～280℃の範囲の温度(T_3)に保持して、所望する溶融粘度のPASが生成するまで反応を継続すればよい。この際、温度 T_3 への再度昇温は、温度 T_2 の反応を少くとも2.0時間以上、より好ましくは3.0時間以上50時間以下、継続した後に行うことが好ましい。温度 T_2 の反応が2.0時間未満では、分散相粒子が充分固い目にのなるまで分散相内の重合反応が進行していないため、再昇温の際に分散相の合一・合体がおこるおそれがある。温度 T_3 が290℃を超えると、溶媒やポリマーが分解するおそれがあるので好ましくない。

即ち、重合反応終了後、反応容器から反応スラリーは、容易に取卸し出来るため、反応容器内にポリマーが残留するトラブルは実質的に起らない。次ぎに取卸した反応スラリーは、通常スクリーン(目開き約0.1mm程度)を用いることによって、ポリマー粒子だけを篩分することができる。篩分したポリマーは、水洗や溶媒洗(アセトン洗等)及び必要に応じて酸洗などをして、乾燥することによって、フリーフロー性にすぐれた粉体PASとして回収できる。

製造PASの性質と用途

本発明の方法によって製造されるPASは、概ね、平均粒径0.25～3mmの範囲、高密度0.25(g/ml)以上の粒子状で且つフリーフロー性にすぐれたポリマーである。但し、高密度が余り高過ぎるようなものは、粒子がち密すぎて、洗浄が難しいことから、高密度は0.8(g/ml)以下のものの方が好ましい。本発明の方法によって製造されるPASはフリーフロー性にすぐれている為に、粉体輸送、袋づめ、貯蔵等が容易であ

り、これを熔融加工する際、ホッパー落ちがよく、熔融加工機械への食込み性にもすぐれている。

さらに又、本発明の方法によって製造されるPASは高分子量もしくは超高分子量のポリマーであるために、本発明のPASからは強伸度が非常に大きなフィルム、繊維を得ることができる。また、耐衝撃強度や曲げ強度が非常に大きな成型品を安価に得ることができる。

本発明の方法によって得られるPASは、またポリフェニレンスルフィドコポリマー、ポリm-フェニレンスルフィド、重合度の異なるポリp-フェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリイミド、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリアリーレン、ポリカーボネート、ポリアセタール、結晶性もしくは非結晶性ポリエステル、弗素樹脂、ポリスチレン、ポリオレフィン、ABSなどの合成樹脂あるいはオレフィンゴム、弗素ゴム、シリコンゴム、水添SBR、ブチルゴム、ポリエステルゴム、ポリアミドゴム等のエラスト

マー一種以上と混合した組成物として用いることもできる。

さらにまた、本発明の方法で得られたPASに炭素繊維、ガラス繊維、珪酸カルシウム繊維、チタン酸カリ繊維、シリカ繊維、硫酸カルシウム繊維、アスベストなどの繊維状充填材あるいはマイカ、シリカ粉末、アルミナ粉末、酸化チタン粉末、炭酸カルシウム粉末、タルク、クレイ、ガラス粉末、珪酸カルシウム粉末、硫酸カルシウム粉末などの粉末状充填材の一種以上と混合した組成物として用いることもできる。

実 験 例

実施例 1

実験 (1a)

パドル型攪拌翼付き攪拌装置付きのTi内張り200リットルオートクレーブ(底部:取卸用突上げバルブ(クリアランス10mm)付き)に、N-メチルピロリドン(以下NMPと略記)119kg、および含水Na₂S(固型分45.98%)

250モルを仕込み、回転数140RPMで攪拌しながらN₂気流下で約203℃まで昇温して、水880モルおよびNMP19.5kg留出させた。次いで、パラジクロロベンゼン(以下p-DCBと略記)247モル、およびメタジクロロベンゼン(以下m-DCBと略記)3モルを加え((アリーレン基/NMP)=2.5(モル/kg)、(全水量/NMP)=4.0(モル/kg))、220℃で5時間重合させて、プレポリマーを生成させた(熔融粘度=50ポイズ、DCBの転化率93モル%)。プレポリマーを含む当該反応液に水606モルを追加した((全水量/NMP)=10.0(モル/kg)、(全アリーレン基/NMP)=2.5(モル/kg))。そして、回転数140RPMで攪拌しながら、後段重合工程開始した。

即ち温度T₁=265℃で、1.0時間保持し、次いで急冷し(約240℃まで温度降下)、直ちに温度T₂=245℃(ΔT=T₁-T₂=15

℃)に調整して4.0時間保持した。

反応終了後、直ちに底部突上げバルブを開き、全反応液スラリーを取卸槽に取卸した。オートクレーブ内に残留するポリマーは実質的に無かった。反応スラリーの10倍希釈水液のpHは10.5であった。取卸槽から反応スラリーを抽出し、目開き0.1mmのスクリーンを用いて、ポリマー(粒状)と他の成分(含塩溶媒)とに分離した。ポリマーは、アセトン洗/水洗を3回繰返し、乾燥して回収した。得られたポリマーは、平均粒径0.7mm、嵩密度0.41(g/ml)のハンドリング性のよい、粒状物であり、熔融粘度 η^* =3800ポイズ(溶液粘度 η_{inh} =0.35)の高分子量PASであった。

なお、本発明の実施例の熔融粘度 η^* は、サンプリングした反応液スラリーを吸引濾過し、固形分を水洗/アセトン洗し、分別し、100℃で減圧乾燥して得た粉状サンプルをホット・プレスを用いて320℃で30秒間プレスして約0.2mmのシート状に成形したシート状サンプルにつき、

高化式フローテスターを用いて310℃で測定し、せん断速度 $=200(\text{秒})^{-1}$ の時の値を求めたものである。溶液粘度 η_{inh} は、同様にして得られた粉状サンプルについて、これを1-クロロ・ナフタレンに0.4 g/dlの濃度に溶解し、206℃の温度で測定して求めたものである。

実験(1b) (比較実験)

実験(1a)における後段重合工程において温度 $T_1 = 265^\circ\text{C}$ で重合を行ない、途中で温度を降下させないで、3.0時間反応を継続した。重合反応終了後、オートクレープ下部の突上げバルブを開いて、反応スラリーを取卸したが、粗粒ポリマーがバルブ・クリアランスを閉塞し、ポリマーの約15%は取卸しできなかった。取卸しできたスラリーにつき、実験(1a)と同様にして後処理して、ポリマーを回収した。得られたポリマーは、平均粒径6 μm のハンドリング性の悪い粗い粒子であった。ポリマーの熔融粘度 $=3600$ ポイズ($\eta_{inh} = 0.34$)であった。

実施例2

実験(2a)

バドル型攪拌翼付き攪拌装置付きのTi内張り200リットルオートクレープ(底部に取卸用突上げバルブ(クリアランス10 μm)付き)に、NMP 145 kgおよび含水Na₂S(固型分45.98%) 250モルを仕込み、回転数110RPMで攪拌しながらN₂気流下で約204℃まで昇温して、水909モルおよびNMP 20 kgを留出させた。p-DCB 248モルを加えて((アリーレン基/NMP) = 2.0(モル/kg)、(全水量/NMP) = 2.9(モル/kg))、220℃で5時間重合させて、プレポリマーを生成させた(熔融粘度 $=60$ ポイズ、p-DCBの転化率94モル%)。

プレポリマーを含む当該反応液に水503モル及び1, 3, 5-トリクロロベンゼン0.70モルを追加した((全水量/NMP) = 6.9(モル/kg)、(全アリーレン基/NMP) = 2.0(モル/kg))。そして、回転数110RPMで

実験(1c) (比較実験)

実験(1a)における後段重合工程において温度 $T_1 = 245^\circ\text{C}$ で重合を行ない、途中で温度を変動させることなく、6.0時間反応を継続した。重合反応終了後、オートクレープ下部の突上げバルブを開いて、反応スラリーを取卸した。オートクレープ内に残留したスラリーは、実質的にはなかった。しかし、ポリマーは微粉状であって、スラリーはミルク状にドロドロしており、目開き0.1 μm のスクリーンでは、ポリマーの分離はできなかった。そこで、大量の水に投入して希釈し、1昼夜静置して、ポリマーを沈降させ、遠心脱水器を用いてポリマーを分離し、さらにアセトン洗/水洗を3回繰返し、乾燥して、ポリマーを得た。得られたポリマーは平均粒径0.1 μm 以下、嵩比重 $=0.21(\text{g/ml})$ の非常にハンドリング性の悪い微粉であり、熔融粘度 $=470$ ポイズ($\eta_{inh} = 0.23$)であった。

実施例1の実験(1a)～(1c)の温度プロフィールは、添付の第1図に示す通りである。

攪拌しながら、後段重合工程開始した。すなわち、温度 $T_1 = 260^\circ\text{C}$ で30分間保持し、次いで急冷し、直ちに温度 $T_2 = 249^\circ\text{C}$ ($\Delta T = T_1 - T_2 = 11^\circ\text{C}$)に調整して5.0時間保持した。

反応終了後、直ちに底部突上げバルブを開き、全反応液スラリーを取卸槽に取卸した。オートクレープ内に残留するポリマーは、実質的にはなかった。反応スラリーの10倍希釈水液のpHは10.3であった。取卸槽から反応スラリーを抽出し、目開き0.1 μm のスクリーンを用いて、ポリマー(粒状)と他の成分(含塩溶媒)とに分離した。ポリマーはアセトン洗/水洗を3回繰返し、乾燥して回収した。得られたポリマーは、平均粒子径1.0 μm 、嵩密度0.38(g/ml)のハンドリング性のすぐれた粒状物であり、熔融粘度は32000ポイズ(溶液粘度 $\eta_{inh} = 0.72$)の超高分子量PASであった。

実験(2b) (比較実験)

実験(2a)における後段重合工程において、

T_2 温度を254℃ ($\Delta T = 6^\circ\text{C}$) にして、反応を継続した。 $T_2 = 254^\circ\text{C}$ の重合開始後約3時間経過した時点で過負荷のため攪拌継続不能となった。そこで、反応を停止し、下部突上げバルブを開いたが、ポリマーの大部分は排出できなかった。冷却後、オートクレーブの上蓋を開いてみると、ポリマーが粗大粒子もしくは塊状となっており、その一部は攪拌翼に巻付いていた。このポリマーの熔融粘度は11000ポイズ(溶液粘度 $\eta_{inh} = 0.52$)であった。

実験(2c)(比較実験)

実験(2a)において、 $T_2 = 220^\circ\text{C}$ ($\Delta T = 40^\circ\text{C}$) に反応系の温度を保持して8.0時間重合を行った。重合終了後、反応スラリーを取卸した。スラリーは実験(1c)とよく似たミルク状であった。実験(1c)と同様に後処理して、ポリマーを回収した。

得られたポリマーは、平均粒径0.1 μm 以下、嵩密度0.22(g/ml)の非常にハンドリング性の悪い微粉であり、熔融粘度810ポイズ

後、反応系の温度(T_3)を260℃に上昇させて重合を継続した。

反応温度 $T_3 = 260^\circ\text{C}$ の温度になってから約2時間後、過負荷となって攪拌継続不能となった。

実験(1b)と同様にしてオートクレーブ内部を調べると、実験(1b)の場合とは同様であった。ポリマーの熔融粘度は10500ポイズ(溶液粘度 $\eta_{inh} = 0.49$)であった。

実施例3の実験(3a)及び(3b)の温度プロフィールは、一括して第3図3に示す。

実施例4

Ti内張り20リットルオートクレーブに、NMP 11.0kgと実施例1で用いた含水硫化ソーダ(固形分45.98%) 25.0モルを仕込み、約203℃まで昇温加熱しながら、水分82.5モルとNMP 2.1kgとを留出させた。

p-DCB 24.9モルおよびNMP 3.1kgを加えた(アリーレン基/NMP) = 2.5(モル/kg)、(全水量/NMP) = 3.7(モル/kg)。

($\eta_{inh} = 0.27$ (g/ml))であった。実施例2の実験(2a)~(2c)の温度プロフィールは一括して第2図に示す。

実施例3

実験(3a)

実施例2の実験(2a)における後段重合工程において、反応系の T_2 を249℃に3時間保持した後、昇温し、 $T_3 = 260^\circ\text{C}$ で2時間重合を続けた。反応停止後、実験例1と同様にして取卸し、後処理した。反応液スラリーの10倍希釈水溶液のpHは10.0であった。重合槽内に残留するポリマーは、実質的になかった。得られたPASは、平均粒径1.1 μm 、嵩密度0.35(g/ml)熔融粘度41000ポイズ(溶液粘度 $\eta_{inh} = 0.74$)のハンドリング性のすぐれた超高分子量PASであった。

実験(3b)(比較実験)

実験(3a)における後段重合工程において、反応系を $T_2 = 249^\circ\text{C}$ で15分間だけ保持した

220℃で5時間重合を行なって、重合スラリーを得た。このスラリー中のポリマーの熔融粘度 η^* は125ポイズであった。この重合スラリーに水を添加して(全水量/NMP) = 10.0(モル/kg)とし、260℃で1時間重合を行なって、反応スラリー(S-1)を得た。この(S-1)中のポリマーの熔融粘度 η^* は、320ポイズであった。

スラリー(S-1)の約半分を濾過して、液相を分離し、固形分を回収してpH13.1のNaOH水溶液で洗浄して粗粒状のプレポリマーを得た。これをミキサーで粉砕して約2 μm 以下の細粒となし、再びpH13.1のNaOH水溶液で洗浄し、次いでNMPで2回洗浄して付着水分を除いて、有害物質を低減した清浄化プレポリマーのウェット・ケーキを得た。

プレポリマー108g(1.0基本モル)を含む含溶媒ウェット・ケーキを1リットルのTi内張りオートクレーブに移し、NMP及びNaOH 2gを加え、さらに水を加えて(全水

量/NMP) = 10.0 (モル/kg)、(全ア
リーレン基/NMP) = 2.0 (モル/kg) に
調整した。次いで、攪拌しながら加熱し、 $T_1 =$
260℃で1.0時間、及び $T_2 = 248℃$
($\Delta T = 12℃$)で5時間反応させた。冷却後、
オートクレーブを開いてスラリーを取出し(10
倍希釈水溶液 pH = 11.3)、目開き0.1mm
のスクリーンを用いてポリマーを篩分し、アセト
ン洗/水洗を3回繰返し、乾燥して、ポリマーを
得た。得られたポリマーは、平均粒径1.2 μ m、
嵩密度0.34 (g/ml)、熔融粘度 =
16400ポイズ($\eta_{inh} = 0.66$)の超高分
子量PASであり、ハンドリング性は概ね良好で
あった。

4. 図面の簡単な説明

第1～3図は、それぞれ実験例1～3の実験で
の温度プロファイルを示す説明図である。

出願人代理人 佐 藤 一 雄